

RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP10036688
Publication date: 1998-02-10
Inventor(s): YAMAZAKI NATSUKI; KITADA FUSAMITSU; MOTAI MASAOKI; NAGAI HISAO
Applicant(s): JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
Requested Patent: JP10036688
Application Number: JP19960212140 19960724
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L101/00; C08K5/56; C08L25/00; C08L51/04; C08L55/00; C08L85/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition which can give moldings improved in heat resistance, rigidity and surface appearance by mixing a resin with a condensate of a specified alkoxide and/or a specified organometallic alkoxide.

SOLUTION: This composition is prepared by mixing 40-99wt.% at least one resin selected among (rubber-modified) styrene resins having a grafting ratio of 20-150wt.% and an inherent viscosity (as measured on methyl ethyl ketone solubles at 30 deg.C) of 0.2-0.8dl/g, polyamides, thermoplastic polyester resins and olefin resins having a melt index of 0.01-60g/10min with 60-1wt.% condensate of a metal alkoxide represented by the formula: $M(OR')_n$ (R' is an alkyl or an acyl; n is 1-7; and M is a metallic atom) and/or an organic alkoxide represented by the formula: $R<2> n (OR')_1$ ($R<2>$ is an organic group; n is 1-6; and 1 is 1-6).

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-36686

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

| (51) Int.Cl. ⁴ | 識別記号 | 序内整理番号 | P I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|----------------|--------|
| C 0 8 L 101/00 | LTA | | C 0 8 L 101/00 | LTA |
| C 0 8 K 5/56 | KCF | | C 0 8 K 5/56 | KCF |
| C 0 8 L 25/00 | LEE | | C 0 8 L 25/00 | LEE |
| 51/04 | LKY | | 51/04 | LKY |
| 55/00 | LMD | | 55/00 | LMD |

審査請求 未請求 請求項の数 1 FD (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-212140
 (22) 出願日 平成8年(1996) 7月24日

(71) 出願人 000004178
 日本合成ゴム株式会社
 東京都中央区築地2丁目11番24号
 (72) 発明者 山崎 夏希
 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
 成ゴム株式会社内
 (72) 発明者 北田 房充
 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
 成ゴム株式会社内
 (72) 発明者 馬渡 政明
 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
 成ゴム株式会社内
 (74) 代理人 弁理士 白井 猛雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、剛性、成形品表面外観に優れ、広範
 囲の用途に使用し得る樹脂組成物を得ること。

【解決手段】 (A) 樹脂と、(B) 一般式 (I) M
 (OR¹)、〔式中、Mは金属元素、R¹ はアルキル基
 またはシル基、nは1~7の整数である〕で表される
 金属アルコキシドおよび/または一般式 (II) R¹ . M
 (OR¹)、〔式中、M、R¹ は一般式 (I) に同じ、
 R¹ は有機基、mは1~6の整数、lは1~6の整数で
 ある〕で表される有機金属アルコキシド、あるいはこれ
 らの縮合物とを溶融混練りして得られる樹脂組成物。

(2)

特開平10-36686

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 樹脂と、(B) 一般式 (I) で表される金属アルコキシド

$M(OR^1)_n$ 、..... (I)

【式中、Mは金属元素、 R^1 はアルキル基またはアシル基、 n は1~7の整数である】および/または一般式

(II) で表される有機金属アルコキシド

$R^2 \cdot M(OR^1)_m$ 、..... (II)

【式中、M、 R^1 は一般式 (I) に同じ、 R^2 は有機基、 m は1~8の整数、 1 は1~6の整数である】の縮合物とを主成分とする樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、剛性、成形品表面外観に優れた樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ナイロン8、ナイロン6、6、ナイロン4、6、ナイロン12などのポリアミド系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、HIPS、ポリスチレンなどのスチレン系樹脂は、種々の優れた特性を有しており、これらの特性を生かして、プラスチック製品、フィルム、車両分野、OA・家電分野、レジャー・スポーツ分野、電気・電子分野、雑貨などの幅広い分野に使用されている。しかしながら、利用分野によっては、耐熱性、剛性が劣るなどの問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、耐熱性、剛性、成形品表面外観に優れ、広範囲の用途に使用し得る樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 樹脂と、(B) 一般式 (I) で表される金属アルコキシド

$M(OR^1)_n$ 、..... (I)

【式中、Mは金属元素、 R^1 はアルキル基またはアシル基、 n は1~7の整数である】および/または一般式

(II) で表される有機金属アルコキシド

$R^2 \cdot M(OR^1)_m$ 、..... (II)

【式中、M、 R^1 は一般式 (I) に同じ、 R^2 は有機基、 m は1~8の整数、 1 は1~6の整数である】の縮合物とを主成分とする樹脂組成物を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい実施態様は、次の①~④のとおりである。

① (A) 樹脂40~99重量%と、(B) 上記一般式

2

(I) で表される金属アルコキシドおよび/または上記一般式 (II) で表される有機金属アルコキシドの縮合物60~1重量% [ただし、(A) + (B) = 100重量%] とを主成分とし、かつ (B) 成分の少なくとも一部が (A) 成分中に粒子状に分散している樹脂組成物。

② (A) 樹脂40~99重量%と、(B) 上記一般式 (I) で表される金属アルコキシドおよび/または上記一般式 (II) で表される有機金属アルコキシド、あるいはこれらの縮合物60~1重量% [ただし、(A) + (B) = 100重量%] とを、溶融混練りする上記樹脂組成物の製造方法。

【0006】本発明の(A) 樹脂としては、公知の熱可塑性樹脂および/または熱硬化性樹脂が使用される。このうち、熱可塑性樹脂としては、(ゴム変性) スチレン系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル系樹脂、POM、ポリスルホン、熱可塑性ポリウレタン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリ塩化ビニル系樹脂、液晶ポリマーなどが挙げられ、これらは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。また、熱硬化性樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性ポリウレタン、尿素樹脂、フェノール樹脂、ポリカルボジイミドなどが挙げられ、これらは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。本発明の(A) 樹脂として好ましいものは、(ゴム変性) スチレン系樹脂(a)、または(ゴム変性) スチレン系樹脂(a) と他の樹脂との組成物である。

③ 【0007】本発明の(ゴム変性) スチレン系樹脂

(a) としては、ゴム状重合体の存在下または非存在下に、芳香族ビニル化合物または芳香族ビニル化合物および芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル系単量体からなる単量体成分を(グラフト) 重合してなる(グラフト) 重合体、またはそれと上記単量体成分の(共) 重合体の混合物である。ここで使用されるゴム状重合体としては、例えばポリブタジエン、ポリイソブレン、ブチルゴム、スチレン-ブタジエン共重合体(スチレン含量5~60重量%が好ましい)、スチレン-イソブレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン- α -オレフィン系共重合体、エチレン- α -オレフィン-ポリエン共重合体、シリコンゴム、アクリルゴム、ブタジエン-(メタ) アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化ブタジエン系重合体、エチレン系アイオノマーなどが挙げられる。

【0008】なお、上記スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体に

(3)

特開平10-36686

3

は、AB型、ABA型、テーパー型、ラジアルテレブロック型の構造を有するものなどが含まれる。また、上記水素化ブタジエン系重合体には、上記ブロック共重合体の水素化物のほかに、スチレンブロックとスチレン-ブタジエンランダム共重合体のブロック体の水素化物、ポリブタジエン中の1, 2-ビニル結合含量が20重量%以下のブロックと、1, 2-ビニル結合含量が20重量%を超えるポリブタジエンブロックからなる重合体の水素化物などが含まれる。これらのゴム状重合体は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用

【0008】(ゴム変性)スチレン系樹脂(a)に使用される芳香族ビニル化合物としては、スチレン、*o*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルスチレン、N, N-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン、N, N-ジエチル-*p*-アミノメチルスチレン、ビニルピリジン、ビニルキシレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノプロモスチレン、ジプロモスチレン、フルオロスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられ、特にスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。これらの芳香族ビニル化合物は、単独であるいは2種以上混合して用いられる。

【0010】また、他のビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、アミノアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレートなどのアクリル酸エステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミノメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などの不飽和酸無水物；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和酸；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-(*p*-メチルフェニル)マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどの α , β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物；グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有不飽和化合物；アクリルアミド、メタクリルアミドなどの不飽和カルボン酸アミド；アクリルアミン、メタクリル酸アミノメチル、メタクリル酸アミノエーテル、メタクリル酸アミノプロピル、アミノスチレンなど

のアミノ基含有不飽和化合物；3-ヒドロキシ-1-プロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロペン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシスチレンなどの水酸基含有不飽和化合物；ビニルオキサゾリンなどのオキサゾリン基含有不飽和化合物などが挙げられる。これらの他のビニル系単量体は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0011】芳香族ビニル化合物と共重合可能な上記他のビニル系単量体の中で特に好ましいものは、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、不飽和無水物、不飽和酸、 α , β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物、エポキシ基含有不飽和化合物、および水酸基含有不飽和化合物の群から選ばれた少なくとも1種の単量体である。特に好ましい他のビニル系単量体の具体例としては、アクリロニトリル、メタクリル酸、メチルメタクリレート、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミド、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。なお、上記 α , β -ジカルボジイミド酸のイミド化合物共重合体において、上記芳香族ビニル化合物と上記不飽和酸無水物との共重合体を、後イミド化(完全または部分)したものの、(ゴム変性)スチレン系樹脂(a)に含まれる。以上の(ゴム変性)スチレン系樹脂(a)は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0012】なお、ゴム変性スチレン系樹脂(a)のグラフト体のグラフト率は、20~150重量%の範囲にあることが、本発明の目的を達成する上で好ましい。ここでグラフト率とは、ゴム変性スチレン系樹脂(a)中のゴム量に対し、ゴム状重合体に直接グラフト結合している(共)重合体成分の割合をいう。このグラフト率は、重合開始剤量、重合温度などによって制御することができる。このグラフト率の具体的な求め方は、まずゴム変性スチレン系樹脂2gを室温のアセトンに投入し、充分攪拌し、不溶解分(w)を求める。一方、不溶解分(w)中のゴム状重合体量は、重合処方をもとに算出することができる。この算出されたゴム状重合体総量をRとし、次式よりグラフト率を求める。

$$\text{グラフト率(重量\%)} = [(w - R) / R] \times 100$$

【0013】また、上記(ゴム変性)スチレン系樹脂のメチルエチルケトン可溶分(マトリックス成分)の固有粘度(メチルエチルケトンを溶媒として30℃で測定)は、0.2~0.8dl/gが好ましく、さらに好ましくは0.3~0.7dl/gである。このマトリックス成分の固有粘度は、連鎖移動剤や重合開始剤の種類・量、重合温度を適宜選択することにより、容易に調整することができる。本発明の(ゴム変性)スチレン系樹脂

(4)

特開平10-36886

5

(a) は、公知の重合法である乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合などで得ることができるが、好ましくは乳化重合、懸濁重合である。さらに、(ゴム変性) スチレン系樹脂 (a) にゴム状重合体を用いた場合、

(a) 成分に分散したゴム状重合体の平均粒子径は、2 μm 以下が好ましく、さらに好ましくは1 μm 以下、特に好ましくは0.05~0.5 μm である。また、本発明の(ゴム変性) スチレン系樹脂 (a) におけるゴム状重合体の使用量は、40重量%以下が好ましく、さらに好ましくは20重量%以下、特に好ましくは15重量%以下である。なお、耐衝撃性の面からは、5~40重量%が好ましい。

【0014】一方、(A) 樹脂に用いられるポリアミドの好ましい例は、ナイロン6, 8, ナイロン6, 9, ナイロン6, 10, ナイロン6, 12, ナイロン6, ナイロン12, ナイロン11, ナイロン4, 6などが挙げられる。また、ナイロン8/8, 6, ナイロン8/6, 10, ナイロン6/12, ナイロン6/6, 12, ナイロン6/8, 6/6, 10, ナイロン6/6, 8/ナイロン12などの共重合ポリアミド類も使用できる。さらに、ナイロン6/6, T (T: テレフタル酸成分)、テレフタル酸、イソフタル酸のような芳香族ジカルボン酸とメタキシリレンジアミン、あるいは脂環族ジアミンから得られる半芳香族ポリアミド類、メタキシリレンジアミンと上記脂環族ジカルボン酸から得られるポリアミド類、ポリエステルアミドなどを用いることもできる。なお、ポリアミド樹脂は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0015】また、熱可塑性ポリエステル樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ビスフェノール A イソフタレートなどが挙げられ、なかでもPBT、PETが好ましい。これらの熱可塑性ポリエステル樹脂は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0016】さらに、ポリオレフィン系樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1などの α -オレフィン単独重合体やこれらの共重合体が挙げられる。代表例としては、高密度、中密度、低密度ポリエチレンや、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子重ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチレン共重合体などのポリエチレン類、プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体あるいはランダム共重合体、プロピレン-エチレン-ジエン共重合体などのポリプロピレン類、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1などを挙げることができる。これらの中で、結晶性ポリエチレンおよび結晶性ポリプロピレンが好ましく、特に結晶性ポリプロピレンが好ましい。

6

【0017】結晶性ポリプロピレンとしては、例えば結晶性を有するアイソタクチックプロピレン単独重合体や、エチレン単位の含有量の少ないエチレン-プロピレン共重合体からなる共重合部とから構成された、いわゆるプロピレンブロック共重合体として市販されている実質上、結晶性のプロピレンとエチレンとのブロック共重合体、あるいはこのブロック共重合体における各ホモ重合部または共重合部が、さらにブテン-1などの α -オレフィンを共重合したものからなる実質上、結晶性のプロピレン-エチレン- α -オレフィン共重合体などが好ましく挙げられる。これらのポリオレフィン系樹脂は、メルトインデックス (MI) が0.01~80 g/10分にあるものが好ましく、0.01~20 g/10分にあるものが特に好ましい。

【0018】これらのポリオレフィン系樹脂は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。このポリオレフィン系樹脂は、得られる組成物の引張強さおよび耐衝撃性と、耐薬品性のバランスを考慮して、オレフィン系樹脂と上記ゴム質重合体の混合物であってもよい。なかでも、結晶性ポリプロピレンとエチレンプロピレンゴムの組み合わせが好ましい。これらを配合する場合の重量配合比 (オレフィン系樹脂/ゴム質重合体) は、機械的物性と耐薬品性とのバランスを考慮に入れて、100/0~60/40が好ましく、90/10~70/30が特に好ましい。

【0019】さらに、(A) 樹脂として用いられるポリカーボネートは、芳香族ジヒドロキシ化合物またはその変性物を用いて公知の重合法である、ホスゲン法やエステル交換法で得られるものである。好ましい芳香族ジヒドロキシ化合物としては、ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビスフェノール A などが挙げられる。さらに、ポリフェニレンエーテル系樹脂は、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンエーテルとポリスチレンおよび/または耐衝撃性ポリスチレンとの組成物である。

【0020】本発明の樹脂組成物中における(A) 樹脂の使用量は、(A) ~ (B) 成分中に、好ましくは40~99重量%、さらに好ましくは45~95重量%、特に好ましくは80~95重量%である。40重量%未満では、成形品表面外観が劣り、一方99重量%を超えると、剛性が劣る。

【0021】次に、本発明の樹脂組成物を構成する(B) 成分は、一般式 (I) で表される金属アルコキシド、一般式 (II) で表される有機金属アルコキシドである。ここで、一般式 (I) ~ (II) における R^1 のアルキル基としては、炭素数1~5のアルキル基が好ましい。例えば、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基などが挙げられる。また、 R^1 のアシル基としては、炭素数1~4のアシル基が好ましく、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチ

(5)

特開平10-36888

7

ニル基などが挙げられる。

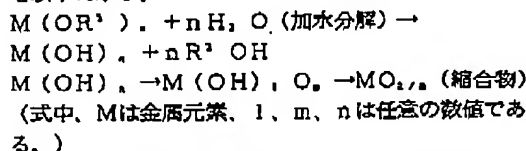
【0022】また、一般式(II)における R^1 の有機基としては、炭素数1~8の有機基が好ましく、例えばメチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基などのアルキル基；3-フルオロプロピル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリクロロプロピル基などのハロゲン化アルキル基；2-メルカプトプロピル基などのメルカプト基含有アルキル基；2-アミノエチル基、2-ジメチルアミノエチル基、3-アミノプロピル基、3-ジメチルアミノプロピル基などのアミノ基含有アルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基などのアリール基；ベンジル基などのアラルキル基；2-グリシドキシエチル基、3-グリシドキシプロピル基、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基などのエポキシ基含有有機基；ビニル基、3-(メタ)アクリルオキシプロピル基などの不飽和基含有有機基などが

【0023】さらに、一般式(I)および(II)における金属元素Mとしては、これらの式の構造を取り得る、以下に例示する金属元素が挙げられるが、これらに限定されるものではない。例えば、B、Al、Ca、In、TlなどのIII B族、C、Si、Ge、Sn、PbなどのIV B族、Ti、Zr、Zn、Ga、Na、Li、T

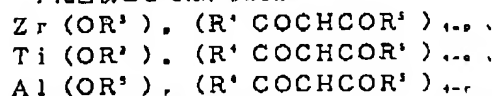
【0024】本発明の金属アルコキシドおよび有機金属アルコキシドの金属元素として、Siを用いた場合の具体例を以下に例示するが、これらの例示に限定されるものではない。すなわち、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*i*-ブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*tert*-ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*i*-プロピルトリメトキシシラン、*i*-プロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、フ

エニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-*n*-プロピルジメトキシシラン、ジ-*n*-プロピルジエトキシシラン、ジ-*i*-プロピルジメトキシシラン、ジ-*i*-プロピルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジアルコキシシラン類；テトラアセチルオキシシラン、テトラプロピオニルオキシシランなどのテトラアルコキシシラン類；メチルトリアセチルオキシシラン、エチルトリアセチルオキシシランなどのトリアルコキシシラン類；ジエチルジアセチルオキシシランなどのジアセチルオキシシラン類などが挙げられる。これらの金属アルコキシドおよび/または有機金属アルコキシドのうち、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。

【0025】本発明の(B)成分に用いられる金属アルコキシドおよび有機金属アルコキシドの縮合物は、ゾルゲル法によって得られる。本発明の縮合物を得る手段として、例えば有機金属アルコキシドの場合の縮合反応を以下に示す。



【0026】なお、本発明において、上記金属アルコキシドおよび/または有機金属アルコキシドの加水分解反応および/または縮合反応を促進するために、下記金属キレート化合物を使用することもできる。この金属キレート化合物としては、例えば



で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種、あるいはこれらの部分加水分解物が挙げられる。

【0027】上記式中、 R^1 および R^2 は同一または異なり、炭素数1~6の有機基を示し、 R^1 は炭素数1~

(6)

特開平10-36886

9

6の有機基または炭素数1~16のアルコキシ基を示し、 p および q は0~3の整数、 r は0~2の整数である。ここで、 $R^2 \sim R^r$ の炭素数1~6の有機基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、フェニル基などが挙げられる。また、 R^1 の炭素数1~16のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 i -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基などが挙げられる。これらの R^2 、 R^r あるいは R^1 が2個以上存在する場合、それぞれ相互に同一でも異なってもよい。

【0028】このような金属キレート化合物の具体例としては、トリ- n -ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ- n -ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、 n -ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(n -プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；ジ- i -プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジ- i -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウムなどのチタニウムキレート化合物；ジ- i -プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジ- i -プロポキシ・アセチルアセトナートアルミニウム、 i -プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、 i -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物などを挙げることができる。これらの金属キレート化合物のうち、トリ- n -ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ- i -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ- i -プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウムが好ましい。

【0029】これらの金属キレート化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。金属キレート化合物の使用量は、金属アルコキシド〔一般式(I)〕および/または有機金属アルコキシド〔一般式(II)〕100重量部に対し、通常、30重量部以下、好ましくは20重量部以下、さらに好ましくは10重量部以下である。30重量部を超えると、成形品表面外観が低下する傾向にある。

【0030】なお、本発明の(B)成分を構成する金属アルコキシドおよび/または有機金属アルコキシド(あ

10

るいはこれらの縮合物)には、得られる樹脂組成物の剛性を高める目的で、コロイド状シリカおよび/またはコロイド状アルミナを配合することができる。上記コロイド状シリカとは、高純度の無水ケイ酸を、水および/または親水性有機溶媒に分散した分散液であり、その平均粒径は、通常、5~100nm、好ましくは10~50nmで、固形分濃度は、通常、10~40重量%程度のものである。このようコロイド状シリカとしては、例えばスノーテックス、イソプロパノールシリカゾル、メタノールシリカゾル〔以上、日産化学工業(株)製〕、カタロイド、オスカル〔以上、触媒化成工業(株)製〕、Ludex〔米国デュポン社製〕、Sytan〔米国モンサント社製〕、Nalcoag〔米国ナルコケミカル社製〕などの商品名で市販されている。

【0031】また、上記コロイド状アルミナは、通常、水を分散媒とする、pH2~6の範囲のアルミナゾル、あるいは親水性有機溶媒を分散媒とするアルミナゾルであり、その平均粒径は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmで、固形分濃度は、通常、5~30重量%程度である。アルミナとして、例えば合成アルミナ、ペーマイト、擬ペーマイトなどを使用することができる。このようなコロイド状アルミナは、例えばアルミナゾル-100、アルミナゾル-200、アルミナゾル-520〔以上、日産化学工業(株)製〕などの商品名で市販されている。これらのコロイド状シリカおよびコロイド状アルミナは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。これらのコロイド状シリカおよびコロイド状アルミナの合計配合量は、上記金属アルコキシドおよび/または有機金属アルコキシドの縮合物の固形分100重量部に対し、固形分換算で、通常、60重量部以下、好ましくは40重量部以下である。60重量部を超えると、得られる樹脂組成物の成形品表面外観が劣る傾向にある。

【0032】(B)成分(上記金属アルコキシドおよび/または有機金属アルコキシドの縮合物)は、その少なくとも一部が、(A)成分中に粒子状の状態で分散していることが必要である。この際、(B)縮合物の(A)成分中における分散粒子径は、5 μ m以下が好ましく、特に好ましくは1 μ m以下である。5 μ mを超えると、得られる樹脂組成物の剛性および成形品表面外観が劣る。ここで、分散粒子径は、透過型電子顕微鏡を用いて測定された値である。(B)成分の使用量は、(A)~(B)成分中に、好ましくは60~1重量%、さらに好ましくは55~5重量%、特に好ましくは40~5重量%である。60重量%を超えると、成形品表面外観が劣り、一方1重量%未満では、剛性が劣る。

【0033】本発明の樹脂組成物は、上記(A)樹脂と、(B)上記の金属アルコキシドおよび/または有機金属アルコキシド、あるいはこれらの縮合物とを、溶融混練することによって得られる。本発明の樹脂組成物

11

の製造方法を以下の①～③に例示するが、この例示に限定されるものではない。

① (B) 金属アルコキシドおよび/または有機金属アルコキシドの縮合物を使用する場合

遠流冷却器、攪拌機を備えた反応器内に、(B) 金属アルコキシドおよび/または有機金属アルコキシド 100 重量部に対し、親水性有機溶媒に分散されたコロイド状シリカおよび/またはコロイド状アルミナを固形分換算で 0～60 重量部、水 5～40 重量部を混合し、加熱し反応させたのち、親水性有機溶媒 10～500 重量部を添加して得た縮合物を固形分換算で 1～60 重量%と、

(A) 樹脂 99～40 重量%とを混合し、その後、親水性有機溶媒を除去後、溶融混練りする。

【0034】② (B) 金属アルコキシドおよび/または有機金属アルコキシドの縮合物を使用する場合

(A) 樹脂 99～40 重量%と、(B) 金属アルコキシドおよび/または有機金属アルコキシドの、乾燥された縮合物 1～60 重量%とを混合し、溶融混練りする。

③ (B) 金属アルコキシドおよび/または有機金属アルコキシドを使用する場合

遠流冷却器、攪拌機を備えた反応器内に、(A) 樹脂 99～40 重量%と、(B) 金属アルコキシドおよび/または有機金属アルコキシド 1～60 重量%〔ただし、

(A) + (B) = 100 重量%〕とを、親水性有機溶媒に溶かし、親水性有機溶媒に分散されたコロイド状シリカおよび/またはコロイド状アルミナを固形分換算で 0～60 重量部、水 5～40 重量部を加え、30 分程度攪拌し、その後、親水性有機溶媒を除去し、溶融混練りする。

【0035】以上の製造方法において、使用する (A) 樹脂および (B) 金属アルコキシド〔一般式 (I)〕および/または有機金属アルコキシド〔一般式 (II)〕は、上記の樹脂組成物において記載したものである。また、溶融混練りを行う手段としては、例えば各種押し出し機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなどが挙げられる。これらのなかで、好ましい製造方法は、押し出し機を用いる方法である。また、各成分を混練りするに際しては、各成分を一括して混練りしてもよく、多段添加方式で混練りしてもよい。さらに、溶融混練りを行う温度としては、150～330℃であり、150℃未満では、樹脂が十分に溶融せず、一方 330℃を超えると、成形品表面外観が悪くなる傾向がある。また、溶融混練りする際には、脱気を行うことが好ましい。脱気が不十分であると、剛性が低下する傾向にある。さらに、得られる樹脂組成物は、押し出し成形、射出成形、圧縮成形などにより成形することができる。

【0036】なお、本発明の (A) 樹脂と (B) 金属アルコキシドおよび/または有機金属アルコキシド（あるいはこれらの縮合物）との樹脂組成物の製造に際しては、(A) 成分と (B) 成分との相溶性を向上させるた

(7)

特開平 10-36688

12

めに、相溶剤を用いることができる。相溶化方法としては、混練り時に酸無水物基、ヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基、オキサゾリン基、およびイミド基の群から選ばれた少なくとも 1 種の官能基含有不飽和化合物、および必要に応じて過酸化物を存在させる方法、上記官能基を有する他の重合体を用いる方法などが挙げられる。上記官能基を有する重合体は、上記官能基含有不飽和化合物と、これと共重合可能な他のビニル系単量体とのランダム、ブロック、あるいはグラフト共重合体が挙げられる。なお、相溶剤の配合量は、上記 (A)～(B) 成分の合計量 100 重量部に対し、通常、20 重量部以下、好ましくは 0.01～15 重量部である。

【0037】また、本発明の樹脂組成物には、機械的性質を向上させる目的で、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、金属フレーク、ガラスビーズ、ウラストナイト、ロックフィラー、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、ガラスフレーク、ミルドファイバー、カオリン、硫酸バリウム、黒鉛、二硫化モリブデン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、ウイスカー、チタン酸カリウムウイスカー、セルロース性物質などの充填材を、1 種単独で使用することも、あるいは 2 種以上を混合して用いることもできる。これらの充填材のうち、ガラス繊維、炭素繊維の形状としては、6～60 μm の繊維径と 30 μm 以上の繊維長を有するものが好ましい。これらの充填材は、本発明の組成物 100 重量部に対し、通常、5～150 重量部の範囲で用いられる。

【0038】また、本発明の樹脂組成物には、公知のカップリング剤、抗菌・防カビ剤、発泡剤、難燃剤、酸化防止剤、可塑剤、着色剤、滑剤、耐候剤、帯電防止剤、伸展油、メタリック顔料、フッ素樹脂、シリコンオイルなどの添加剤を配合することができる。さらに、本発明の樹脂組成物には、要求される性能に応じて、他の重合体を適宜配合することもできる。この他の重合体としては、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、TPO、各種ゴム質重合体などが挙げられる。本発明の樹脂組成物を用いて得られる成形品は、耐熱性、剛性、成形品表面外観に優れている。このため、家庭用品、電気用品、OA 機器などの各種パーツ、自動車などの各種パーツ、建築材料などの広範囲の用途に使用することができる。

【0039】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、その趣旨を越えない限り、以下の実施例になんら制約されるものではない。なお、実施例中の部および%は特に断らない限り、重量部および重量%である。また、実施例中の各種の測定は、下記に従った。

剛性

ASTM D790 に準じ、曲げモジュラス (kg/cm²) を測定した。

(8)

特開平10-36688

13

耐熱性

平板状試料の片側を固定し、固定していない反対側の高さ(T0)を測定し、その後、105℃で2時間放置し、同じようにして高さ(T1)を測定し、下記式に従い、熱たわみ量(mm)を算出した。

熱たわみ量(mm) = 初期高さ(T0) - 測定後高さ(T1)

成形品表面外観

成形品の表面外観を目視で判断した。

○：外観良好

△：外観やや良好

×：外観不良

分散粒子径

樹脂組成物を切片化し、透過型電子顕微鏡にて観察した。

[0040] 参考例

(1) A-1～A-6〔スチレン系樹脂(a)〕の調製
ゴム状重合体の存在下に単量体成分を重合した樹脂、およびゴム状重合体を存在させずに単量体成分を重合した樹脂を、それぞれ得た。これらの樹脂組成を、表1に示す。

(2) A-7～A-9の調製

A-7：ポリアミド(PA6)を用いた。

A-8：ポリプロピレン(ブロックPP)を用いた。

A-9：ポリブチレンテレフタレート(PBT)を用いた。

(3) A-10～A-11の調製

A-10(相溶化剤)：メタクリル酸-スチレン-アクリロニトリル共重合体〔メタクリル酸/スチレン/アクリロニトリル(重量比)=5/70/25〕

A-11(相溶化剤)：エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体にAS樹脂をグラフトした重合体

[0041] (4) B-1～B-5(金属アルコキシドおよび有機金属アルコキシド)縮合物の調製

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器内に、メチルトリメトキシシラン25部、メタノール分散コロイド状シリカ〔固形分濃度30%、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾル〕10部、および水6部を混合し、70℃に加熱して2時間反応させたのち、i-プロピルアルコール38部を添加して、縮合物B-1を得た。上記と同

14

様の操作により、金属アルコキシドおよび有機金属アルコキシドの種類および量、コロイド状シリカおよび/またはコロイド状アルミナの種類および量、水の量、親水性有機溶媒の種類および量、ならびに反応温度および反応時間を表2に示すように変えて、縮合物B-2～B-5を得た。

(5) その他の成分の調製

C-1：抗菌剤

C-2：顔料

10 C-3：マイカ

[0042] (6) 樹脂組成物の製造方法-1

表3～4の実施例1～13について、縮合物B-1～B-5および(A)樹脂を、還流冷却器、攪拌機を備えた反応器内にはかりとり、親水性有機溶媒を真空下で攪拌しながら除去した。その後、内径50mmの押し出し機で温度180～250℃の範囲で脱気しながら、溶融混練りし、ペレットを作製した。このペレットを、50z射出成形機で試験片を作製した。

(7) 樹脂組成物の製造方法-2

20 表3～4の実施例14について、A-5成分(スチレン-アクリロニトリル共重合体)80部と、B-6成分(メチルトリメトキシシラン)20部、水6部を加えたのち、攪拌機を備えた反応器内で、80℃で30分間攪拌した。その後、親水性有機溶媒を真空下で除去した。その後、内径50mmの押し出し機で温度180～250℃の範囲で脱気しながら、溶融混練りし、ペレットを作製した。このペレットを、50z射出成形機で試験片を作製した。

(8) 樹脂組成物の製造方法-3

30 表4の比較例1～4について、実施例1に準じてペレット、試験片を作製した。

[0043] 実施例1～14、比較例1～4

実施例1～14は、本発明の樹脂組成物であり、剛性、成形品表面外観に優れており、これらのバランスが特に優れている。これに対し、比較例1および比較例4は、(B)成分の使用量が本発明の好ましい範囲の外であり、成形品表面外観に劣る。比較例2および比較例3は、(A)成分単独の場合であり、剛性に劣る。

[0044]

40 [表1]

(9)

特開平10-36888

15

16

| 樹脂種 | ゴム状重合体 (部) | 単量体成分 (部) | | | |
|-----|---|-----------|--------------|--------------------|---------------------|
| | | スチレン | アクリロ ニトリル | メチルメ タクリレ ート | N-フェ ニルマレ イミド |
| A-1 | ブタジエン (40) | 45 | 15 | - | - |
| A-2 | ブタジエン (40) | 13 | 4 | 43 | - |
| A-3 | ポリオルガノシロ キサンゴム (40) | 45 | 15 | - | - |
| A-4 | 水素化スチレン- ブタジエン-スチ レン共重合ゴム (90) | 53 | 17 | - | - |
| A-5 | - | 75 | 25 | - | - |
| A-6 | - | 55 | - | - | 45 |

【0045】

* * 【表2】

| | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 | B-5 |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 配合処方 (部) | | | | | |
| メチルトリメトキシシラン | 33 | 25 | 25 | - | - |
| メチルトリエトキシシラン | - | - | - | 39 | - |
| テトラエトキシシラン | - | 5 | - | - | 25 |
| メタノール分散コロイド状シリ カ | 19 | - | - | 10 | - |
| コロイド状アルミナ | - | - | 10 | - | - |
| 水 | 7 | 8 | 12 | 10 | 6 |
| 1-プロピルアルコール | 31 | 27 | 38 | 27 | 30 |
| メタノール | - | - | - | 6 | - |
| ジ-1-プロポキシ・ビス (ア セチルアセトナート) TI | - | 5 | - | - | - |
| 反応温度 (℃) | 70 | 70 | 70 | 60 | 70 |
| 反応時間 (時間) | 2 | 4 | 5 | 3 | 4 |

【0046】

【表3】

(10)

特開平10-36688

17

18

| | 実施例 | | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 配合処方 | | | | | | | | | |
| (A)成分;種類 | A-1 | A-1 | A-1 | A-2 | A-2 | A-3 | A-3 | A-4 | A-5 |
| 部 | 40 | 40 | 30 | 40 | 30 | 40 | 35 | 35 | 70 |
| 種類 | A-5 | A-5 | A-6 | A-5 | A-6 | A-5 | A-5 | A-5 | - |
| 部 | 40 | 20 | 50 | 45 | 50 | 35 | 35 | 25 | - |
| (B)成分;種類 | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 | B-5 | B-1 | B-2 | B-2 | B-1 |
| 部 | 20 | 40 | 20 | 15 | 20 | 25 | 15 | 20 | 30 |
| 種類 | - | - | - | - | - | - | B-3 | B-4 | - |
| 部 | - | - | - | - | - | - | 15 | 20 | - |
| 相溶化剤;種類 | A-10 | - | - | - | - | - | A-11 | - | A-11 |
| 部 | 5 | - | - | - | - | - | 3 | - | 2 |
| その他;種類 | - | - | - | C-1 | C-2 | - | C-3 | C-2 | - |
| 部 | - | - | - | 1 | 1 | - | 5 | 2 | - |
| 評価結果 | | | | | | | | | |
| 曲げモジュラス ($\text{kg}/\text{cm}^2, \times 10^4$) | 5.6 | 9.8 | 5.2 | 4.1 | 5.4 | 6.6 | 7.9 | 9.2 | 7.4 |
| 熱たわみ量(mm) | 5 | 0 | 6 | 15 | 8 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 成形品表面外観 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 分散粒子径 (μm) | 0.10 | 0.42 | 0.53 | 0.42 | 0.30 | 0.22 | 0.10 | 0.48 | 0.09 |

[0047]

[表4]

(11)

特開平10-36686

19

20

| | 実施例 | | | | | 比較例 | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|
| | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 配合処方 (部) | | | | | | | | | |
| (A)成分;種類 | A-6 | A-7 | A-8 | A-9 | A-5 | A-1 | A-4 | A-6 | A-7 |
| 部 | 80 | 80 | 75 | 70 | 80 | 10 | 40 | 100 | 30 |
| 種類 | - | - | - | - | - | A-5 | A-5 | - | - |
| 部 | - | - | - | - | - | 10 | 60 | - | - |
| (B)成分;種類 | B-1 | B-1 | B-5 | B-2 | B-6 | B-3 | - | - | B-5 |
| | | | | | (*) | | | | |
| % | 20 | 20 | 25 | 30 | 20 | 80 | - | - | 75 |
| 相溶化剤;種類 | A-10 | A-10 | A-10 | A-11 | - | - | - | A-10 | - |
| 部 | 4 | 5 | 5 | 2 | - | - | - | 2 | - |
| その他;種類 | C-1 | C-2 | - | - | - | - | - | - | - |
| 部数 | 1 | 2 | - | - | - | - | - | - | - |
| 評価結果 | | | | | | | | | |
| 曲げモジュラス (kg/cm ² , ×10 ⁴) | 5.5 | 5.0 | 5.4 | 5.9 | 5.4 | 13.8 | 2.6 | 3.0 | 12.0 |
| 熱たわみ量(mm) | 5 | 7 | 19 | 13 | 2 | 0 | 94 | 44 | 0 |
| 成形品表面外観 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | △ |
| 分散粒子径 (μm) | 0.08 | 0.09 | 0.15 | 0.23 | 0.12 | 3.0 | - | - | 4.1 |

【0048】*) 水を8部添加した。

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、耐熱性、剛性、成形品表面外観に優れたものである。従って、これらの*

*性能を要求される分野、例えば電気・電子部品やOA機器、家電分野、車両分野などの広範囲の用途に使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁴

C08L 85/00

//C08L 101/00

85:00

83:04)

識別記号

LSA

序内整理番号

F I

C08L 85/00

技術表示箇所

LSA

(72)発明者 永井 久男

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.